

*no translation*

Document 8

1/1 PLUSPAT - (C) QUESTEL-ORBIT  
PN - JP2004895 A 19900109 [JP02004895]  
TI - (A) PRODUCTION OF UREA GREASE IMPROVING ACOUSTIC CHARACTERISTIC  
PA - (A) KYODO YUSHI  
PA0 - (A) KYODO YUSHI KK  
IN - (A) NAKANISHI YUKIO; SATO EIJI; MASE SHUNICHI; KIMURA HIROSHI;  
HATAKEYAMA YASUSHI  
AP - 1988JP-0153654 19880623  
PR - 1988JP-0153654 19880623  
IC - (A) C10M-115/08 C10M-121/04 C10N-030/00 C10N-030/04 C10N-040/02  
C10N-050/10 C10N-070/00  
AB - (JP02004895)

- PURPOSE: To obtain urea grease usable for bearings with small diameter, having excellent low-noise characteristics by kneading and dispersing a mixture of urea compound and base oil and heat-treating under a specific condition.
- CONSTITUTION: A base oil is reacted with an isocyanate and an amine at 60-120 deg.C to form a mixture of urea compound and base oil. Then the mixture is dispersed by using a kneading device such as three-high roll mill, Freemer mill or Montongorin mill and heated at 0.5-2 deg.C/minute rate of heating to 160-180 deg.C to give the aimed urea grease.
- COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-4895

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)1月9日

C 10 M 115/08  
121/04

8217-4H

※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 音響特性を改善するウレアグリースの製造方法

⑯特 願 昭63-153654

⑰出 願 昭63(1988)6月23日

⑱発明者 中西 幸夫 神奈川県平塚市中里40-24  
 ⑱発明者 佐藤 英二 神奈川県藤沢市辻堂太平台2-1-39  
 ⑱発明者 間瀬 俊一 神奈川県茅ヶ崎市出口町2-7  
 ⑱発明者 木村 浩 神奈川県藤沢市大庭3910 藤沢西部団地2-24-2433  
 ⑱発明者 畠山 康 神奈川県藤沢市藤沢965  
 ⑲出願人 協同油脂株式会社 東京都中央区銀座2丁目16番7号  
 ⑳代理人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 音響特性を改善するウレアグリースの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基油にイソシアネートとアミンを加え、60ないし120℃の温度にて反応を行い、生成されたウレア化合物と基油との混合物を、混練装置を用いて分散処理し、その後0.5～2℃/分の昇温速度で160～180℃に加熱することを特徴とする音響特性を改善するウレアグリースの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、小径軸受に使用されるグリースの要求特性である低騒音特性に優れた性質を有するウレアグリースの製造方法に関するものである。

(従来技術)

小径軸受に用いられるウレアグリースの低騒音特性を向上させるために、従来は、原料及び、グリース最終製品の濾過を行う場合もあったが、ウ

レア化合物を微粒子化するという工程はあまりとられていない。

(発明が解決しようとする課題)

ウレアグリースはその特徴である、耐熱性や酸化安定性及び長寿命性の優秀さより、小径軸受用グリースとしても、広範囲に使用されてきているが、ウレアグリースの増ちょう剤粒子が不均一であるために、石けんグリースの様な低騒音特性を持たせるのは困難であるという問題点があった。

さらに、軸受内グリースに要求される低騒音性は一段と厳しくなり、最近ではグリースを構成している増ちょう剤粒子の大きさや硬さ及び分散状態も大きく影響することが明らかとなった。従って、ウレアグリースの増ちょう剤粒子をできるだけ均一に分散し、かつ、やわらかい粒子(基油分を十分に含んだ状態)で存在させる事によって、低騒音特性を向上させるという必要性に迫られていた。

さらに、軸受メーカーにおいて、グリースを充填した軸受の製品としての完成検査を行う際、

生産性の向上からより短時間の内に騒音レベルが低下して安定化することが必要となりつつある。これらのことから、グリースの低騒音特性の向上が必要となっていた。

(課題を解決するための手段)

従来の技術ではウレアグリースの低騒音特性を向上させる為に、最終製品段階において、増ちょう剤ミセルの微粒化を三段ロールで数回混練処理する事等の方法で実施していたが、これらの方法は要求される低騒音性を必ずしも満足しないばかりか、多大な労力を必要とし経済性に欠ける。ウレアグリースの増ちょう剤ミセルは、冷却過程で増ちょう剤ミセルが形成される金属石けんを増ちょう剤としたグリースと異なり、イソシアネート化合物とアミン化合物とを反応させた直後、もしくは昇温(加熱)工程にて形成されるものが大部分である。ウレアグリース中でも、アミン原料として芳香族アミンを使用するウレアグリースの場合には、その原料自身の反応性が急激であることにより、イソシアネートとすぐに反応して、ウ

レア化合物の増ちょう剤ミセルが形成されてしまう。従って、この時に形成されるウレア化合物を可能な限り基油中に細かく分散させて、増ちょう剤ミセルに十分な油分を含ませる事が必要である。

芳香族アミンを原料としたウレアグリースを製造する際の一般的な製造方法は次の通りである。A槽に基油を入れ、その中にイソシアネート化合物を添加し60~80℃に加温する。B槽に基油を入れ、その中に芳香族アミン化合物を添加し、60~80℃に加温する。次に溶解もしくは分散状態になったA液、B液を定量ポンプを用いながら、スクティックミキサー等のラインミキサーに同時に注入してウレア化合物を合成する。この時、合成されたウレア化合物を含んだ基油の温度は、発熱反応であるために約30℃上昇して100℃前後となる。以後、反応を完結にする為に、このまま30~60分混練を継続する。以上を反応工程と言う。反応工程の終了を確認した後、毎分0.5~2℃の昇温速度で160~180℃まで加熱する(昇温工程)。所定の温度に達したらその温度にて30~60分保持す

る(保持工程)。次に所定温度まで冷却する(冷却工程)。最後に、所定の添加剤を加えてミリングを行い、所定のちょう度に合わせて製品とする(仕上げ処理工程)。しかしこの様な方法によって製造されたウレアグリースの低騒音特性のレベルでは、最近の要求性能を満足する事ができない。

従って本発明者らは低騒音性に対する要求性能を満足せしめるため鋭意検討した結果、イソシアネート化合物と芳香族アミン化合物とを基油中で反応させる事によって得られたウレア化合物を、フリーマーミル等のグリース混練装置を用いて、できるだけ微細な粒子に分散させて、基油を十分に含ませた状態にする事によって、反応工程、分散工程、昇温工程、保持工程、冷却工程、仕上げ処理工程を経て得られるグリースの音響特性が著しく改善される事を見出した。

従って本発明は基油にイソシアネートとアミンを加え、60ないし120℃の温度にて反応を行い、生成されたウレア化合物と基油との混合物を、混

練装置を用いて分散処理し、その後0.5~2℃/分の昇温速度で160~180℃に加熱することを特徴とする音響特性を改善するウレアグリースの製造方法に関するものである。

ここでイソシアネート化合物と芳香族アミン化合物との反応で得られたウレア化合物を微細粒子化する工程を分散工程と言う。本発明は、かかる分散工程を反応工程の次に追加することによって、芳香族アミンからなる芳香族アミンウレアグリースの音響特性を著しく改善せしめたものである。

(作 用)

本発明は、ウレアグリースの低騒音特性を向上させる事を目的としたウレアグリースの製造方法に関するものである。

軸受の低騒音性能に関しては、その軸受に充てんされるグリースが大きく影響を及ぼす事は言うまでもない。軸受に充てんされたグリースの挙動、潤滑性が大きく影響し、それらを支配しているグリースの硬さ、基油粘度、増ちょう剤の種類及び量等によって変化する。中でも、増ちょう剤の種

類は軸受内に充てんされたグリース挙動に影響を与える。ウレアグリースの増ちょう剤であるウレア化合物は、金属石けん型増ちょう剤の一つであるリチウム石けんとは異なり、ほとんどの場合基油に溶解せず、基油を増ちょうするに必要なミセルは反応及び昇温工程時に形成される。

ウレアグリースの中でも芳香族アミン類を使用したウレアグリースである、いわゆる芳香族アミンウレアグリースは、脂肪族アミン類を使用した脂肪族アミンウレアグリースよりも結晶性が高い。脂肪族アミンウレアグリースの増ちょう剤である脂肪族アミンウレア化合物は、ジイソシアネートと脂肪族アミンとが反応した後、昇温工程、保持工程を経るにつれてミセルを形成する事により、基油に対する増ちょう能力を発揮する。一方、芳香族アミンウレアグリースは、イソシアネートと芳香族アミン類とを反応させると同時に大部分のミセルが形成され、その後昇温工程、保持工程を経ても、ミセルの物理的な変化はほとんどない。従って、芳香族アミンウレアグリースの増ちょう

剤である芳香族アミンウレア化合物が形成された時に、その化合物を細かく分散するほど、後工程を経て得られるグリースの増ちょう剤粒子が微細化され低騒音特性に寄与するものである。さらに、増ちょう剤粒子が微細化されることによって、基油との親和力が増加し、なじみが良くなり、増ちょう剤粒子も基油を十分に含んだやわらかい粒子となり、これもまた低騒音特性に寄与するものである。芳香族アミンウレア化合物の分散工程を経ずに得られた芳香族アミンウレアグリースそのものを、三段ロールミルやフリーマーミル、及びモントンゴーリンミル等で混練処理を施したグリースでも、増ちょう剤粒子はやや細くなるものの、低騒音性にはあまり寄与しない。これは、初期反応工程で得られた芳香族アミンウレア化合物が基油をあまり含まない状態、つまり硬い粒子となってしまうために、その粒子を物理的な手法で粉砕しても低騒音特性に対する効果はあまり期待できない。

本発明に使用する基油は精製鉱油または合成油

であり、イソシアネートはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート等であり、芳香族アミンはアニリン、p-トルイジン、ナフチルアミン等であり、脂肪族アミンはヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、エイコシルアミン等である。

その他の添加剤としてはN-アルキルトリメレンジアミンジオレエート、ソルビタンジオレエート等の防錆剤、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、2,6-ジターシャリブチル4-メチルフェノール等の酸化防止剤、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン、ジアルキルジチオリン酸亜鉛等の極圧添加剤を必要に応じて添加することも出来る。

(実施例及び比較例)

本発明を、実施例及び比較例によって具体的に説明する。なお、実施例、比較例に示す試験方法は次の通りである。

(イ) ちょう度 JIS K 2220 5.3 に基づく

(ロ) グリース粒子構造の光学顕微鏡観察 (100 倍)

#### 透過光にて写真撮影

(ハ) 滴点 JIS K 2220 5.4 に基づく

(ニ) アンデロン

アンデロン試験は、軸受の音響特性を評価する一般的な方法である。アンデロン試験機は、軸受内輪を回転させ、発生する振動を、外輪よりピックアップを通して取り出し、スピーカーより音として出す装置である。今回の評価方法は、軸受として、608 を使用し、グリースを0.35ml 充てんし、1800rpm スラスト荷重 2 kgf、ラジアル荷重 150 gf で2 分間回転させ、発生するミディウムバンドのアンデロン値を測定する方法をとった。

また、実施例、比較例に用いたウレアグリースは、以下の様に調整した。表1に示すアミン全量を基油の1/2量にとり、80℃で加熱溶解した。これを、表1に示すイソシアネート全量を基油の1/2量にとり、80℃に加熱溶解したものと同時にスティックミキサー等のラインミキサーに注入しながら、反応させた。反応物は、ゲル状となり、反応熱100～130℃程度に温度は上昇し、得られた反

応物を直ちにフリーマーミルのミル装置に注入して混練を行った。フリーマーミルの混練が終了した反応物をそのまま30分程度攪拌を継続した。この工程を分散工程と言う。分散工程が終了したら昇温工程に移り、反応物全体の温度が170～180℃に達するまで攪拌を継続した。次に保持工程に移り、170～180℃の温度を30分維持しながら攪拌を継続し、終了したらそのまま放冷し冷却工程に移り、反応物の温度が常温付近に低下したら3段ロールミルにて混練処理を行い目的のグリースを得た。これを完成品とした。尚、表1の基油は以下のものを使用した。

エーテル油…40℃の動粘度が100cStのエーテル系合成油

PAO 油…40℃の動粘度が100cStのポリアルファオレフィン油

鉱物油…40℃の動粘度が190cStの鉱物油

#### 実施例1～3及び比較例1

イソシアネートとしてTDI（トリレンジイソシアネート）、アミンとしてパラトルイジン及びバ

ラクロロアニリン、基油としてエーテル油を使用し、表1に示す重量％にて反応を行って、目的のグリースを得た。その際、ウレア化合物の分散工程に使用したフリーマーミルのローターとステーターのクリアランスを変更し、50μのクリアランスが実施例1、150μのクリアランスが実施例2、300μのクリアランスが実施例3、フリーマーミルを使用しない場合が比較例1である。

実施例1および比較例1の各グリース中でのウレア化合物の粒子構造の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を第1図および第2図に示す。また実施例1および比較例1の各完成品の粒子構造の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を第3図および第4図に示す。

#### 実施例4

実施例2と同じ方法で行い、基油をかえてポリアルファオレフィン（PAO）油とした。

#### 実施例5

イソシアネートとしてMDI（ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート）、アミンとしてバ

ラトルイジン、基油として鉱物油を使用し、フリーマーミルのローターとステーターのクリアランスを150μとした。

#### 比較例2

実施例4のフリーマーミル処理を使用しない例である。

#### 比較例3

実施例5のフリーマーミル処理を使用しない例である。

上記実施例1、4および5、比較例1～3のグリースのアンデロン値を測定し、第5図に実施例1と比較例1、第6図に実施例4と比較例2、第7図に実施例5と比較例3のアンデロン値を夫々比較して示す。

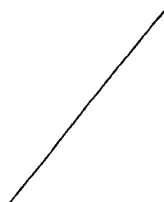


表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
モノアミン (重量%)	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 8.5	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 12.4 バククロアニン 2.1	ポリヒジン 8.5
イソシアネート (重量%)	T.D.I. 11.5	T.D.I. 11.5	T.D.I. 11.5	T.D.I. 11.5	M.D.I. 10.0	T.D.I. 11.5	T.D.I. 11.5	M.D.I. 10.0
基油の種類 (重量%)	エチル油 74.0	エチル油 74.0	エチル油 74.0	P.A.O 油 74.0	鉱物油 81.5	エチル油 74.0	P.A.O 油 74.0	鉱物油 81.5
ウレア化合物の 分散方法	フラーメルにて分散 クワランズ4 50ミクロン	フラーメルにて分散 クワランズ4 150ミクロン	フラーメルにて分散 クワランズ4 300ミクロン	フラーメルにて分散 クワランズ4 150ミクロン	フラーメルにて分散 クワランズ4 150ミクロン	処理なし	処理なし	処理なし
ウレア化合物の 光学顕微鏡観察 (100倍)	微粒子 (10ミクロン以下) 分散状態	同 左	同 左	同 左	同 左	100 ~ 300ミクロン の粒子分散状態	同 左	同 左
完成品のちょう度 GOW	274	281	280	272	285	284	279	280
滴 点 (℃)	260 <	260 <	260 <	260 <	260 <	260 <	260 <	260 <
完成品の光学 顕微鏡観察 (100倍)	微粒子 (10ミクロン以下) 分散状態	同 左	同 左	同 左	同 左	10 ~ 100ミクロン の粒子分散状態	同 左	同 左
アン デ ロ ン 値	5(sec 後)	1.8	2.8	1.4	1.0	2.5	6.5	9.2
	30(sec 後)	1.1	2.2	1.5	2.0	1.1	4.5	2.0
	60(sec 後)	1.3	1.5	2.0	4.0	1.1	1.1	10.0
	120(sec 後)	1.0	1.3	1.1	1.0	1.6	1.0	2.0

(発明の効果)

験結果のグラフである。

表 1 及び第 1 図 ~ 第 7 図に示した結果より、本発明による製造方法によって得られたウレアグリースは、従来の製造方法によって得られるウレアグリースに較べて、著しく低い軸受の低騒音性を有し、本発明による効果が確認された。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 のグリース中でのウレア化合物粒子構造の光学顕微鏡写真、

第 2 図は、比較例 1 のグリース中でのウレア化合物粒子構造の光学顕微鏡写真、

第 3 図は、実施例 1 の完成品粒子構造の光学顕微鏡写真、

第 4 図は、比較例 1 の完成品粒子構造の光学顕微鏡写真、

第 5 図は、実施例 1 と比較例 1 のアンデロン試験結果のグラフ、

第 6 図は、実施例 4 と比較例 2 のアンデロン試験結果のグラフ、

第 7 図は、実施例 5 と比較例 3 のアンデロン試

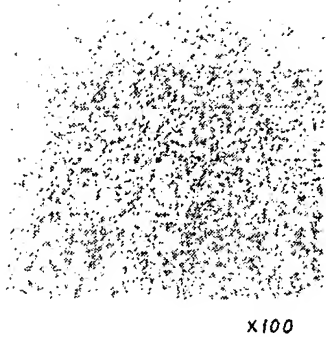
特 許 出 願 人 協 同 油 脂 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 暁 秀

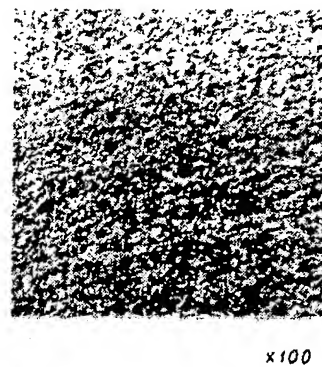
同 弁 理 士 杉 村 興 作



第 1 図



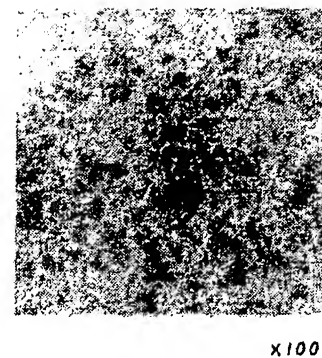
第 3 図



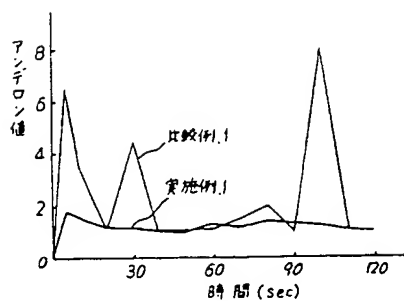
第 2 図



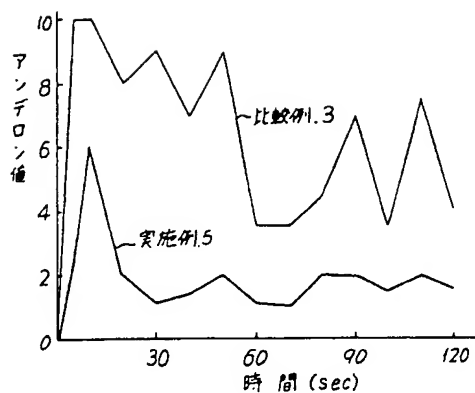
第 4 図



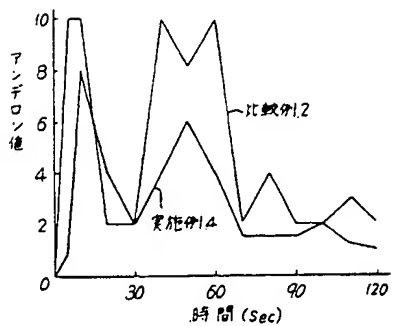
第 5 図



第 7 図



第 6 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

//(C 10 M 121/04  
115:08)  
C 10 N 30:00  
30:04  
40:02  
50:10  
70:00

識別記号

庁内整理番号

Z 8217-4H